

10/509503
PCT/US 00/09441
16 JUL 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-096768

[ST.10/C]:

[JP2002-096768]

出 願 人

Applicant(s):

本間 環

シンジェンタ クロップ プロテクション アクチェンゲゼ
ルシャフト

REC'D 05 AUG 2003

WIPO PCT

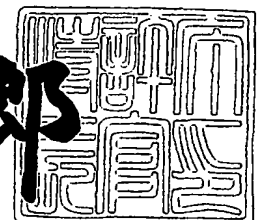
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3037766

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y1J0267

【提出日】 平成14年 3月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 鳥取県鳥取市湖山町南5丁目279番地

 【氏名】 本間 環

【特許出願人】

 【住所又は居所】 鳥取県鳥取市湖山町南5丁目279番地

 【氏名又は名称】 本間 環

【特許出願人】

 【住所又は居所】 スイス国 ツェーハー4058 バーゼル市 シュバル
ツバルトアレー 215

 【氏名又は名称】 シンジェンタ クロップ プロテクション アクチェン
ゲゼルシャフト

【代理人】

 【識別番号】 100059959

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中村 稔

【選任した代理人】

 【識別番号】 100067013

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大塚 文昭

【選任した代理人】

 【識別番号】 100082005

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 熊倉 禎男

【選任した代理人】

 【識別番号】 100065189

【弁理士】

【氏名又は名称】 矢戸 嘉一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096194

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 英人

【選任した代理人】

【識別番号】 100074228

【弁理士】

【氏名又は名称】 今城 俊夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100084009

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 信夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100082821

【弁理士】

【氏名又は名称】 村社 厚夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100086771

【弁理士】

【氏名又は名称】 西島 孝喜

【選任した代理人】

【識別番号】 100084663

【弁理士】

【氏名又は名称】 箱田 篤

【選任した代理人】

【識別番号】 100093300

【弁理士】

【氏名又は名称】 浅井 賢治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008604

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プールの要否】 要

【書類名】 明細書

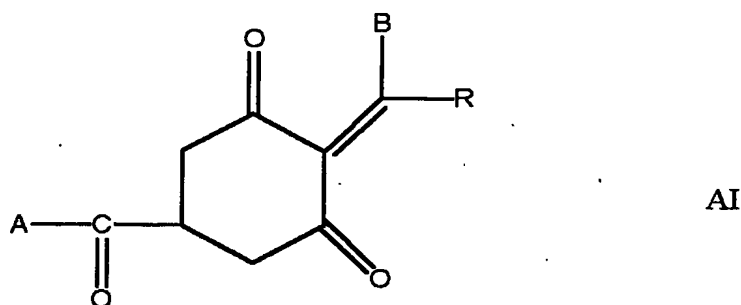
【発明の名称】 プロヘキサジオン系化合物の処理によるスギ雄花の分化・形成の抑制方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロヘキサジオン系化合物を主成分とするスギ花粉発生防止剤。

【請求項 2】 前記プロヘキサジオン系化合物が、式 (A I)、

【化 1】



〔式中、

A は、 $-\text{OR}_2$ 又は $-\text{NR}_3$ R_4 を表わし、

B は、水酸基、 $-\text{NHR}_1$ 基又はその金属塩又はアンモニウム塩を表わし、

R は、炭素原子数 1～6 のアルキル基又は炭素原子数 3～6 のシクロアルキル基を表わし、

R_1 は、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 1～6 のハロアルキル基、炭素原子数 3～6 のアルケニル基、炭素原子数 3～6 のハロアルケニル基又は炭素原子数 3～6 のアルキニル基を表わし、

R_2 、 R_3 及び R_4 は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 1～6 のハロアルキル基、炭素原子数 2～10 のアルコキシアルキル基、炭素原子数 2～10 のアルキルチオアルキル基、炭素原子数 3～6 のアルケニル基、炭素原子数 5～6 のアルキニル基、フェニル又は炭素原子数 1～6 のアルアルキル基を表わし、そして

R_3 及び R_4 は、それらからが結合している炭素原子と一緒に更なる炭素原子又は硫黄原子を環に含んでもよい 5-又は 6-員の複素環系を形成する。]

で表わされるシクロヘキサジオンカルボン酸誘導体又はその塩である請求項1に記載のスギ花粉発生防止剤。

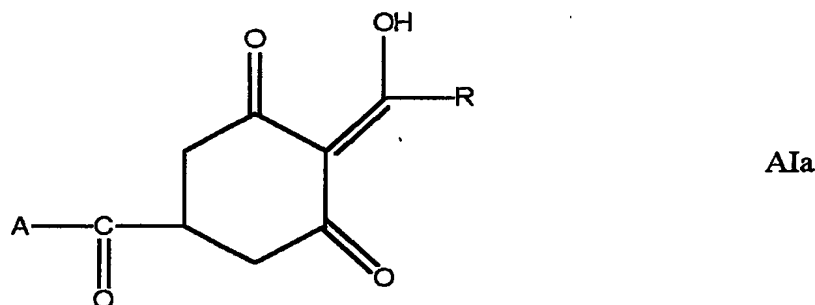
【請求項3】 式(AI)において、Aが、 $-OR_2$ 基である請求項2に記載のスギ花粉発生防止剤。

【請求項4】 式(AI)において、Aが、 $-NR_3R_4$ 基である請求項2に記載のスギ花粉発生防止剤。

【請求項5】 式(AI)において、Rが、炭素原子数3～6のシクロアルキル基である請求項2に記載のスギ花粉発生防止剤。

【請求項6】 前記プロヘキサジオン系化合物が、次式AIa：

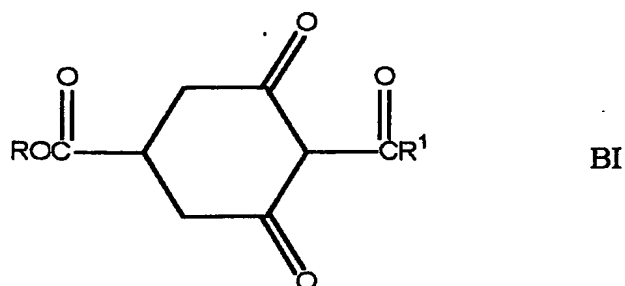
【化2】



で表わされる請求項2に記載のスギ花粉発生防止剤。

【請求項7】 前記プロヘキサジオン系化合物が、
(II) 次式BI、

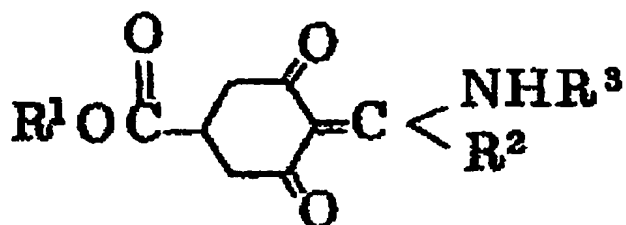
【化3】



(式中、Rは、水素原子又はアルキル基を示し、 R^1 は、アルキル基を示す。)
で表わされる請求項1に記載のスギ花粉発生防止剤。

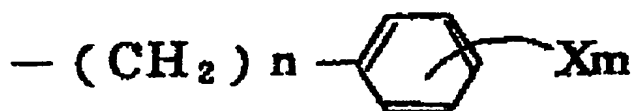
【請求項8】 前記プロヘキサジオン系化合物が、次式CI、

【化 4】



〔式中、 R^1 は、水素原子又は低級アルキル基を示し、 R^2 は、低級アルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基、モルホリノ基、アミノアルキル基、N-アルキルアミノアルキル基、N,N-ジアルキルアミノアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、式 $-(\text{CH}_2)_1\text{R}^4$ （式中、 R^4 は、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、ベンジルチオ基、アニリノ基、モルホリノ基、ピペラジノ基又はピペリジノ基を示し、1は、2又は3の整数を示す。）〕、式、

【化 5】



（式中、Xは、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェノキシ基又はアルコキシカルボニルアルキルオキシ基を示し、mは、0又は1の整数を示し、nは、0～2の整数を示す。）〕、式、 $-\text{CH}_2\text{R}^5$ （式中、 R^5 は、フリル基、テニル基又はピリジル基を示す。）又は、式、

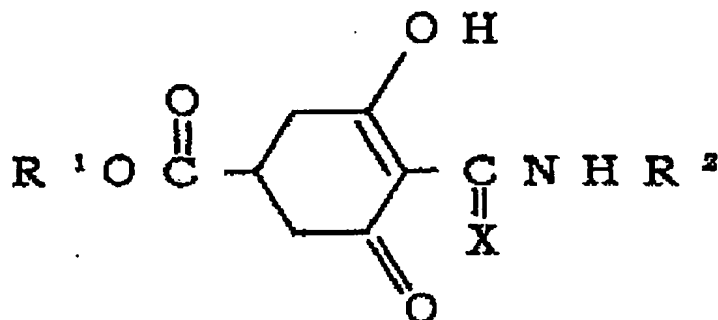
【化 6】



（式中、 R^5 は、前記と同じ意味を示す。）を示す。〕で表わされる請求項1に記載のスギ花粉発生防止剤。

【請求項9】 前記プロヘキサジオン系化合物が、次式D I、

【化7】



〔式中、 R^1 は、水素原子、低級アルキル基又はフェニル基を示し、 X は、酸素原子又は硫黄原子を示し、 R^2 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルチオアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、ハロゲン原子で置換されたベンジル基、式、

【化8】



（式中、 Y は、カルボニル基、スルホニル基又はスルホネート基を示し、 Z は、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基又はトリフルオロメチル基を示し、 m は、0又は1を示し、 n は、1又は2の整数を示す。 n が、2を示すとき、 Z は、相異なる基又は原子の組み合わせでもよい。）で示される基、フリル基又はチエニル基を示す。）で表わされる請求項1に記載のスギ花粉発生防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロヘキサジオン系化合物を主成分とするスギ花粉発生防止剤に関し、特に、スギの伸長成長を実質的に阻害せず、かつ雄花形成抑制効果に優れたプロヘキサジオン系化合物を主成分とするスギ花粉発生防止剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、スギの花粉症は、春先の3月から4月にかけて発生する日本の代表的なアレルギー疾患の一つとなっている。日本国民の5人に一人が、スギ花粉症患者と言われ、スギ花粉症の予防及び防除の対策が求められている。スギ花粉症の予防及び防除の対策に関して、近時、医学的な立場から予防及び治療に関する各種の研究が活発に行われているが、これまで、有効な予防及び治療方法は確立していない。

【0003】

一方、スギ花粉症の予防及び防除方法として、植物学的方法も検討すべきものとして考えられる。即ち、スギ花粉の発生自体を防止又は抑制できれば、スギ花粉症の原因が取り除かれ、スギ花粉症が効果的に防止されることが考えられる。この場合、スギ花粉の発生源として、スギ雄花の形成を抑制することが考えられる。

本発明者は、スギ雄花の形成を阻害する物質について、鋭意検討したところ、プロヘキサジオン系化合物が、スギの伸長成長を実質的に阻害せず、効果的に、スギ雄花の形成を抑制することを見出し、本発明に到達したものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

即ち、本発明は、スギの伸長成長を実質的に阻害せず、かつ雄花形成抑制効果に優れたスギ花粉発生防止剤を提供することを目的とするものである。

【0005】

【発明が解決するための手段】

本発明者は、スギの伸長成長を実質的に阻害せず、かつ雄花形成抑制効果に優れたスギ花粉発生防止剤を提供すべく鋭意検討を行った結果、プロヘキサジオン系化合物が有効であることを見出し、本発明に到達したものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

本発明のプロヘキサジオン系化合物は、ジベレリンの生合成を阻害する化合物

である。特に、本発明のプロヘキサジオン系化合物は、ジベレリンの生合成において、生理活性型のジベレリンとなる際の $3-\beta$ 位の水酸化に関与する酵素である $3-\beta$ 水酸化酵素の活性を抑制する化合物である。従って、このような機能を有するものであれば、各種のプロヘキサジオン系化合物を使用することができる。

また、プロヘキサジオン系化合物は、分解が早く、スギ以外の植物の成長発育に対して影響が少ない化合物である。従って、プロヘキサジオン系化合物は、環境保護や、植物安全性に優れている。

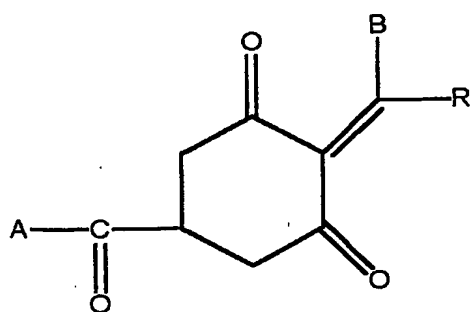
【0007】

本発明のプロヘキサジオン系化合物としては、例えば、以下の化合物を例示することができる。この化合物は、例えば、特開昭59-231045号公報に記載されている。しかしながら、この公報は、稻等の植物の選択的生長防止及び選択的除草特性を有する化合物として開示しているが、本発明のような、スギの伸長成長を実質的に阻害しない、雄花形成抑制効果に優れたスギ花粉発生防止剤としての用途について全く開示も示唆もしていない。

(I) 次式AI、

【0008】

【化9】



AI

【0009】

〔式中、

Aは、 $-\text{OR}_2$ 又は $-\text{NR}_3$ R_4 を表わし、

Bは、水酸基、 $-\text{NHOR}_1$ 基又はその塩を表わし、

Rは、各々未置換又はハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基又は炭

炭素原子数 2～4 のアルキルチオ基によって置換された炭素原子数 1～6 のアルキル基又は炭素原子数 3～6 のシクロアルキル基を表わし、

R_1 は、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 1～6 のハロアルキル基、炭素原子数 3～6 のアルケニル基、炭素原子数 3～6 のハロアルケニル基又は炭素原子数 3～6 のアルキニル基を表わし、

【0010】

R_2 、 R_3 及び R_4 は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 1～6 のハロアルキル基、炭素原子数 2～10 のアルコキシアルキル基、炭素原子数 2～10 のアルキルチオアルキル基、炭素原子数 3～6 のアルケニル基（ハロゲン原子、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基、又は炭素原子数 1～4 のアルキルチオ基によって置換されていてもよい）、炭素原子数 5～6 のアルキニル基、フェニル又は炭素原子数 1～6 のアルアルキル基（フェニル核は、ハロゲン原子、炭素原子数 1～4 のアルキル基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基、炭素原子数 1～4 のハロアルキル基、ニトロ基又はシアノ基によって置換されていてもよい。）を表わし、そして

【0011】

R_3 及び R_4 は、またそれらからが結合している炭素原子と一緒に更なる炭素原子又は硫黄原子を環に含んでもよい。5-又は6-員の複素環系を形成する。〕で表わされるシクロヘキサンジオンカルボン酸誘導体。

前記定義中、アルキル基は、直鎖及び枝分れした基の双方を含み、例えば、メチル基や、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、並びに更に高級な同族体の全ての立体異性体を含む。アルケニル基及びアルキニル基はまた直鎖及び枝分れした鎖の双方、例えば、ビニル基や、アリル基、メタリル基、ブテニル基、メチルブテニル基及びジメチルブテニル基、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、メチルブチニル基及びジメチルブチニル基を含む。

【0012】

ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす。

更に、酸素原子又は硫黄原子を環に含んでもよい、5-又は6-員の複素環系

$-NR_3R_4$ は、ピロールや、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、チオモルホリン等であってもよい。これらの環は、また、メチル基によって置換されてもよい。

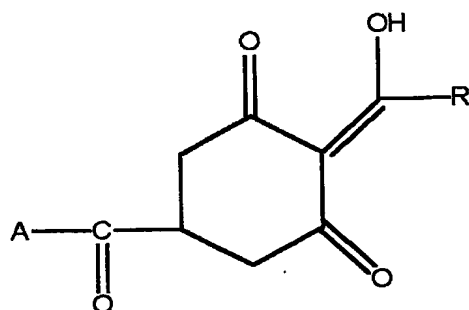
これらの化合物の塩（アンモニウム塩も含む）は、塩基との反応により得られる。適当な塩基としては、好ましくは、アルカリ金属水酸化物や、アルカリ土類金属水酸化物、鉄、銅、ニッケル及び亜鉛の水酸化物、更に、アンモニア又は第四級炭素原子数 1～4 のアルキルアンモニウム又は炭素原子数 1～4 のヒドロキシアルキルアンモニウム塩基等を好適に挙げることができる。

式 A I で表わされるシクロヘキサンジオンカルボン酸誘導体の特に有効な化合物は以下の群のものである。

次式 A I a :

【0013】

【化10】



A Ia

【0014】

（式中、A 及び R は、前記の意味を表わす。）

で表わされるシクロヘキサン誘導体、その塩、好ましくは、金属又はアンモニウム塩、

前記式 A I a において、

A が、 $-OR_2$ を表わし、そして R 及び R_2 が、前記の意味を表わす誘導体、その金属塩、又はアンモニウム塩、

前記式 A I a において、

A が、 $-NR_3R_4$ を表わし、そして R、 R_3 及び R_4 が、前記の意味を表わす誘導体、その金属塩、又はアンモニウム塩、

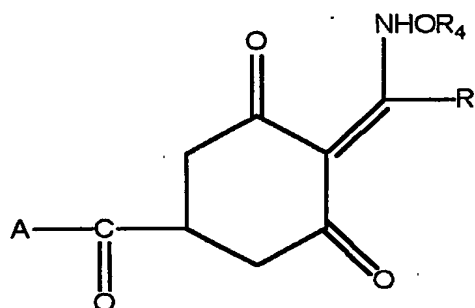
前記式 A I a において、

A が、前記の意味を表わし、そして R が、炭素原子数 3 ～ 6 のシクロアルキル基を表わす誘導体、その金属塩、又はアンモニウム塩。

更に有用な化合物は、次式 A I b、

【0015】

【化 11】



A I b

【0016】

(式中、A、R 及び R_1 は、前記の意味を表わす。) で表わされるシクロヘキサンジオン、その金属塩、又はアンモニウム塩；

前記式 A I b において、

A が、 $-OR_2$ を表わし、そして R、 R_1 及び R_2 が、前記の意味を表わす誘導体、その金属塩、又はアンモニウム塩；

前記式 A I b において、

A が、 $-NR_3R_4$ を表わし、そして R、 R_1 、 R_3 及び R_4 が、前記の意味を表わす誘導体、その金属塩、又はアンモニウム塩。

【0017】

好ましい個々の化合物としては、以下のものを好適に挙げることができる。

エチル 4-ブチリル-3, 5-シクロヘキサンジオンカルボキシレート、

イソブチル 4-ブチリル-3, 5-シクロヘキサンジオンカルボキシレート、

エチル 4-(1-エトキシアミノブチリデン)-3, 5-シクロヘキサンジオンカルボキシレート、

エチル 4-(1-アリルオキシアミノブチリデン)-3, 5-シクロヘキサンジオンカルボキシレート、

エチル 4- (シクロプロピルヒドロキシメチリデン) - 3, 5-シクロヘキサ
ンジオンカルボキシレート、

イソブチル 4- (1-アリルオキシアミノブチリデン) - 3, 5-シクロヘキサ
サンジオンカルボキシレート、

ジメチル 4- (1-エトキシアミノブチリデン) - 3, 5-シクロヘキサ
ンジオンカルボキシアミド、

ジメチル 4- (1-アリルオキシアミノブチリデン) - 3, 5-シクロヘキサ
ンジオンカルボキシアミド、

ジエチル 4- (1-アリルオキシアミノブチリデン) - 3, 5-シクロヘキサ
ンジオンカルボキシアミド、

ベンジル 4- (1-エトキシアミノブチリデン) - 3, 5-シクロヘキサ
ンジオンカルボキシアミド、そして

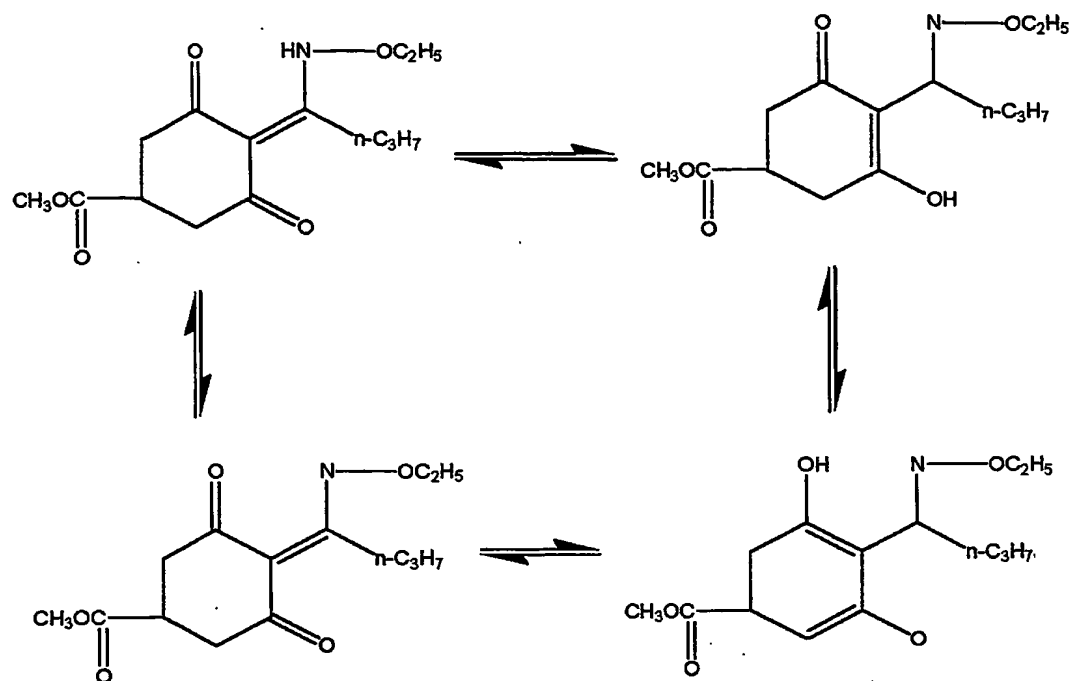
そのナトリウム、アンモニウム及びテトラメチルアンモニウム塩。

【0018】

式 A I で表わされるシクロヘキサンジオンカルボン酸誘導体は、例えば、以下
のように、異なる互変異性体の形態で得ることができる。

【0019】

【化12】

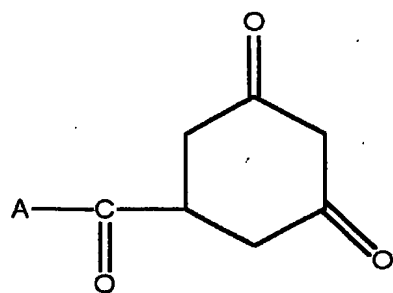


【0020】

式A Iで表わされるシクロヘキサンジオンカルボキシレートは、次式AII、

【0021】

【化13】



II

【0022】

(式中、Aは、前記のエステル又はアミド基を表わす。)で表わされる3, 5-シクロヘキサンジオンカルボン酸誘導体と、次式III :



(式中、Rは、前記の意味を表わす。)で表わされる酸ハロゲン化物を、不活性有機溶媒中で、そして酸受容体としての塩基の存在下に反応させて、

そのようにして得られた生成物を単離して、そして所望により、更にその生成物と、次式IV:



(式中、 R_1 は、前記の意味を表わす。) で表わされるヒドロキシルアミンとを、不活性水-不混和性溶媒中で、沸騰温度で縮合条件下に反応させ、

その結果として生じた生成物を単離することによる慣用方法で製造する。

この反応のための適当な溶媒としては、特に、芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン及びキシレン、そして又はロゲン化炭化水素、例えばクロロホルム、ジクロロエタン及び四塩化炭素等が好適に挙げることができる。

【0023】

反応温度は、室温～反応混合物の沸点の範囲である。酸塩化物の添加の間、反応容器を冷却することが必要であるかもしれない。

適当な酸受容体は有機及び無機塩基、例えば、ピリジンや、4-アミノピリジン、コリジン、トリエチルアミン、アンモニウム、及びナトリウム、カリウム又はカルシウムカーボネート又は相当するピカーボネートである。

式III で表わされる適当な酸ハロゲン化物は、主に塩化アセチルや、塩化プロピオニル、塩化ブチリル、塩化パレリル、3-メトキシプロピオニルクロリド、2-クロロプロピオニルクロリド、シクロプロパノイルクロリド又はシクロヘキサノイルクロリド、及び又は相当する臭化物である。

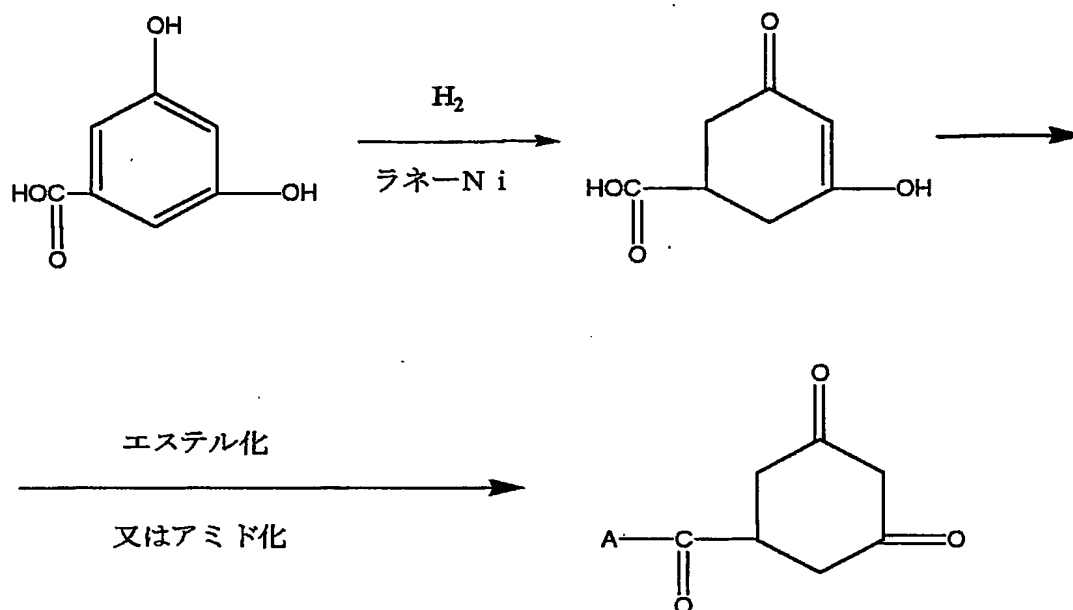
【0024】

式IVで表わされる適当なヒドロキシルアミンは、特にメチルー、エチルー、クロロエチルー、プロピルー、イソプロピルー、ブチルー、イソブチルー、アリルー、シクロアリルー、メタリルー及びプロピニルヒドロキシルアミンであり、塩の形態、例えば塩酸塩で使用してもよい。

式IIで表わされる出発物質としてのシクロヘキサンジオンカルボン酸誘導体は、一方では、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸を水素とラネーニッケルで水素化して、引き続きその酸基を以下の反応式に従ってエステル化又はアミド化することにより得られる。

【0025】

【化14】



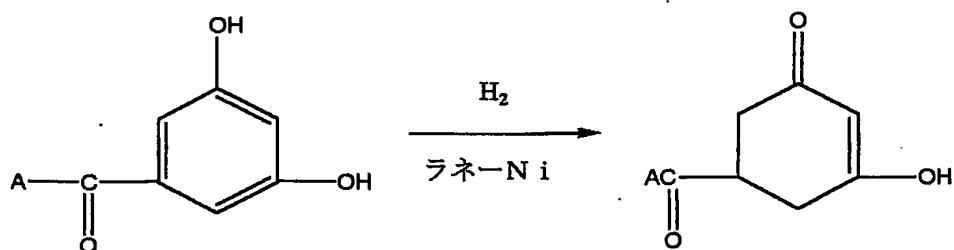
【0026】

上記式中、ケト基は、例えば、エノールエーテル又はエナミンとして保護されねばならない〔参照：J. Am. Chem. Soc. 78, 4405 (1956)〕。

しかし、3,5-ジヒドロキシ安息香酸誘導体を水素とラネーニッケルで以下の反応式に従って水素化することもできる。

【0027】

【化15】



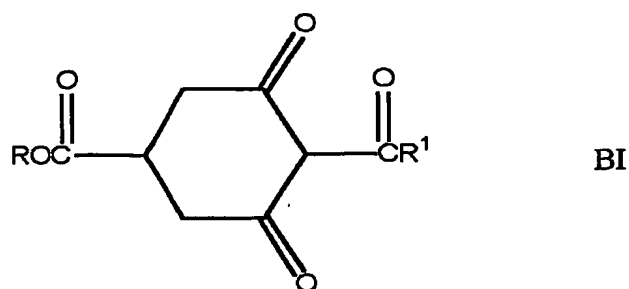
【0028】

〔参照：Arch. Pharm. 307, 577 (1974)〕。

(II) 次式BI、

【0029】

【化16】



【0030】

(式中、Rは、水素原子又はアルキル基を示し、R¹は、アルキル基を示す。)で表わされるシクロヘキサン化合物又はその塩。

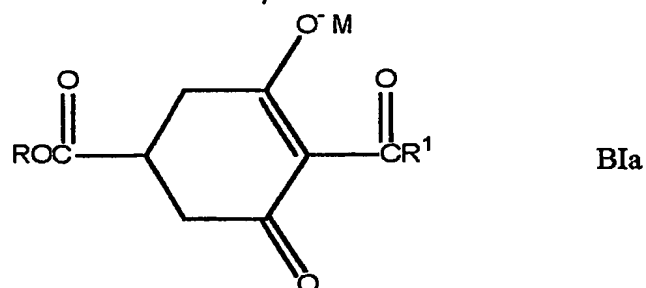
この化合物は、特公平4-29659号公報に開示されている。しかしながら、この公報は、この化合物を使用する植物生長調節剤について開示しているだけであり、本発明のような、スギの伸長成長を実質的に阻害しない、雄花形成抑制効果に優れたスギ花粉発生防止剤としての用途について全く開示も示唆もしていない。

この化合物の具体的な化合物としては、例えば、以下の化合物が例示される。

式BIa、

【0031】

【化17】

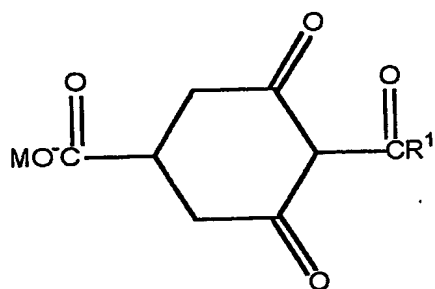


【0032】

式BIb、

【0033】

【化18】



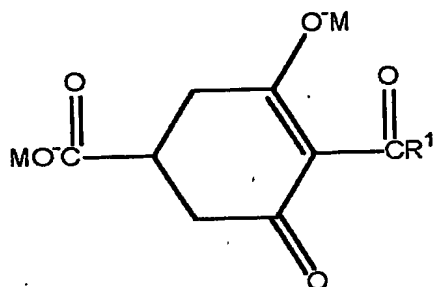
BIb

【0034】

式BIc、

【0035】

【化19】



BIc

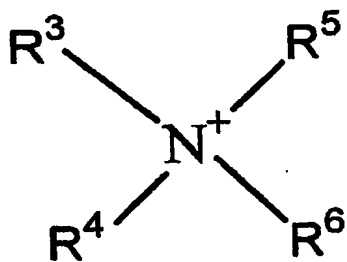
【0036】

(R及びR¹ は、前述と同義であり、Mは、有機又は無機カチオンを示す。)

ここで、アルキル基としては、例えば、メチル基や、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。有機又は無機カチオンとしては、例えば、アルカリ金属や、アルカリ土類金属、アルミニウム、銅、ニッケル、マンガン、コバルト、亜鉛、鉄、銀等の金属及び式、

【0037】

【化20】



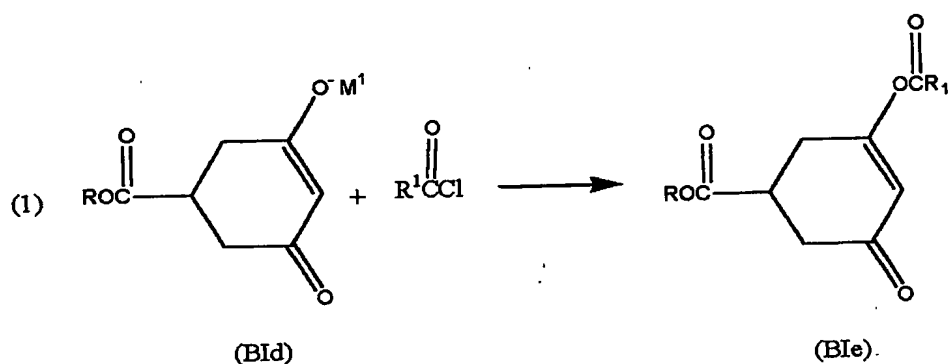
【0038】

(但し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基、ベンジル基、ハロゲンで置換されたベンジル基、ピリジル基、アルキル基で置換されたピリジル基を示す。また、 R^3 と R^4 は、ポリメチレン基又は中間に酸素を含んでポリメチレン基を形成することもできる。) にて示されるアンモニウムイオンを挙げることができる。

上記化合物は、次のようにして製造することができる。

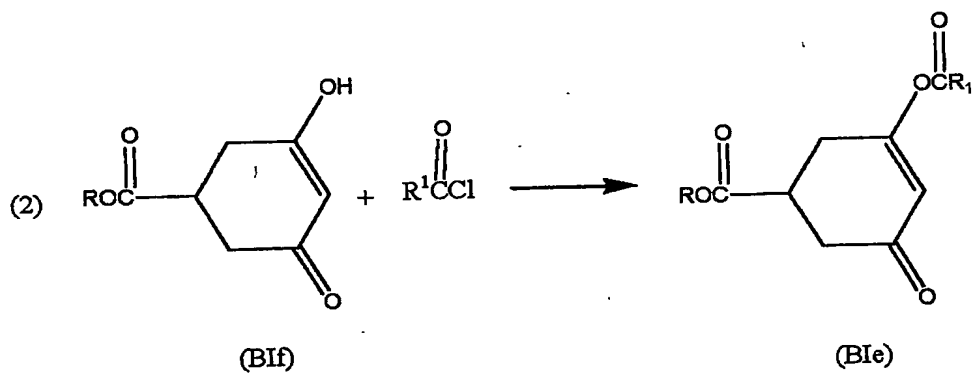
【0039】

【化21】



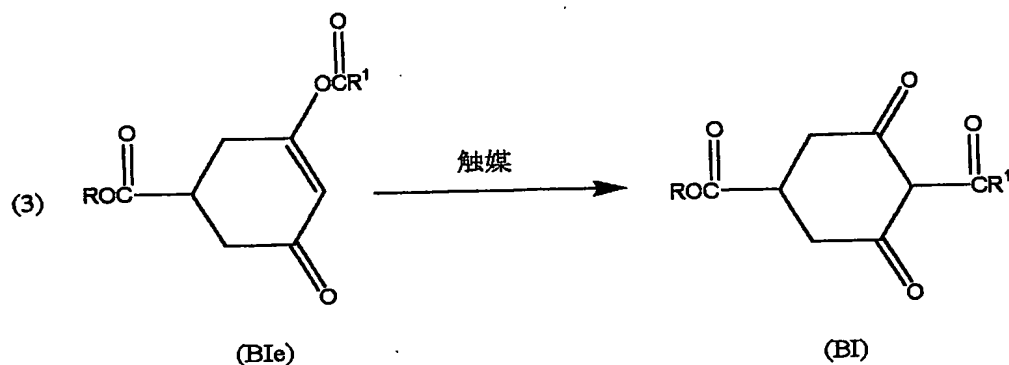
【0040】

【化22】



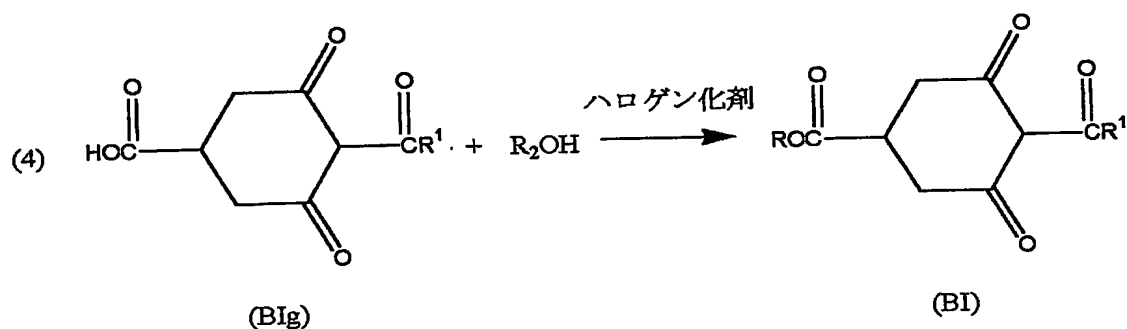
【0041】

【化23】



【0042】

【化24】



【0043】

(式中、 R^2 は、アルキル基を示し、 M^1 はアルカリ金属原子を示し、 R 及び R^1 は、前記と同じ意味を示す。)

即ち、化合物〔BIe〕は、化合物〔BI d〕又は化合物〔BI f〕と酸クロライドとを γ -ピコリンの存在下又は非存在下、塩基の存在下又は非存在下、溶媒の存在下に -20°C ～溶媒の沸点の温度範囲、好ましくは室温以下で10分～7時間反応させることにより製造することができる。ここに塩基は通常脱ハロゲン化水素反応に用いられる塩基の中から任意に選ぶことができる。例えば、トリメチルアミンや、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、 N,N -ジメチルアミノピリジン等の有機塩基又は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基を挙げることができる。溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン、

ジグロルメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等の有機溶媒及び／又は水が挙げられる。 γ -ピコリンは、相間移動触媒的作用をも有するものと考えられる。

【0044】

化合物〔B I〕は、化合物〔B I e〕を触媒及び溶媒の存在下、室温～溶媒の沸点の温度範囲で、1～10時間反応させることにより製造することができる（式（3））。ここに触媒としては4-N, N-ジメチルアミノピリジン、4-N, N-ジエチルアミノピリジン、4-ピロリジノアミノピリジン等のピリジン誘導体又はN-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール等のN-アルキルイミダゾール誘導体を挙げることができる。

また、化合物〔B I〕は、前述の中間体〔B I e〕を単離することなく製造することもできる。

【0045】

更に、化合物〔B I〕は化合物〔B I g〕を溶媒の存在下又は非存在下、塩基の存在下又は非存在下にハロゲン化剤と-20℃～溶媒又はハロゲン化剤の沸点の温度範囲、好ましくは、-10℃～100℃の温度範囲で10分～7時間反応させハロゲン化した後、更に化合物 R_2OH のアルコール類と塩基の存在下又は非存在下、-20℃～100℃の温度範囲で10分～48時間反応させることにより製造することができる。ハロゲン化に用いる溶媒としては、例えば、ジグロルメタンや、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼン、トルエン、キシレン等を挙げるすることができる。ハロゲン化及びエステル化に用いる塩基としては、通常脱ハロゲン化水素反応に用いられる塩基の中から任意に選ぶことができる。例えばトリエチルアミンや、ピリジン、N, N-ジメチルアミノピリジン、N, N-ジメチルアニリン等の有機塩基又は水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基を挙げるすることができる。ハロゲン化剤としては、塩化チオニル、三塩化リン、五塩化リン、オキシ塩化リン等を挙げるすることができる。また中間体のハロゲン化物を単離し、エステル化することもできる。

【0046】

次に、上記化合物の塩類は、次のようにして製造することができる。一般式〔B I〕で示される化合物と、第一級アミン類、第二級アミン類、第三級アミン類、アルコール類又はナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、アルミニウム、ニッケル、銅、マンガン、コバルト、亜鉛、鉄、銀等の金属の塩化物、水素化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩又は炭酸塩等とを有機溶媒中で当量又は2当量以上反応させることにより、有機又は無機塩を製造することができる。但し、当量ずつ反応させた場合、式〔B I〕のRが、水素原子以外のものであるときは、塩は、式〔B I a〕の形をとり、水素原子の場合は、式〔B I b〕の形をとる。又、2当量以上反応させた場合は、式〔B I c〕の形をとる。

上記化合物は以下に示す互変異性構造式をとりうる。

【0047】

【化25】



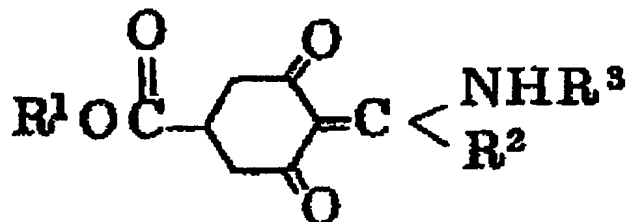
【0048】

(式中、Zは、R又はMを示し、R、M及びR¹は、前記と同じ意味を示す。)

(III) 次式C I、

【0049】

【化26】



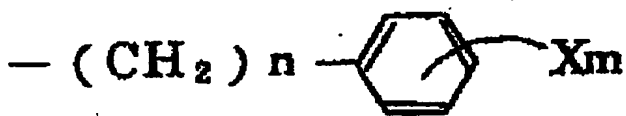
【0050】

〔式中、R¹は、水素原子又は低級アルキル基を示し、R²は、低級アルキル基を示

し、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基、モルホリノ基、アミノアルキル基、N-アルキルアミノアルキル基、N,N-ジアルキルアミノアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、式 $-(CH_2)_1 R^4$ (式中、 R^4 は、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、ベンジルチオ基、アニリノ基、モルホリノ基、ピペラジノ基又はピペリジノ基(低級アルキル基で置換されてもよい)を示し、1は、2又は3の整数を示す。)、式、

【0051】

【化27】



【0052】

(式中、Xは、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェノキシ基又はアルコキシカルボニルアルキルオキシ基を示し、mは、0又は1の整数を示し、nは、0～2の整数を示す。)、式、 $-CH_2 R^5$ (式中、 R^5 は、フリル基、テニル基又はピリジル基を示す。)又は、式、

【0053】

【化28】



【0054】

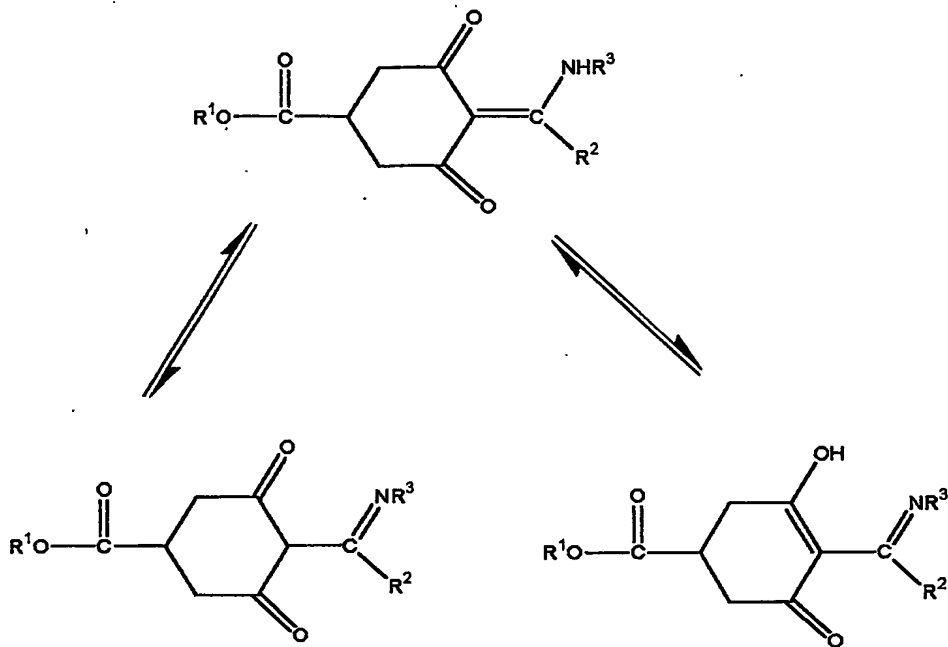
(式中、 R^5 は、前記と同じ意味を示す。)を示す。]で表わされるシクロヘキサン化合物又はその塩。

この化合物は、特公平6-76356号公報に開示されている。しかしながら、この公報は、この化合物を使用する植物生長調節剤について開示しているだけであり、本発明のような、スギの伸長成長を実質的に阻害しない、雄花形成抑制効果に優れたスギ花粉発生防止剤としての用途について全く開示も示唆もしていない。

式【CI】にて表わされる上記化合物は、以下に示す互変異性構造をとりうる

【0055】

【化29】



【0056】

また、式C Iで表わされる化合物は、塩を形成することができるが、これも本発明の範囲に含まれる。

上記化合物としては、具体的には、以下のような化合物を例示することができる。

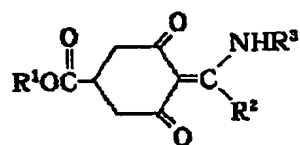
【0057】


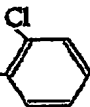
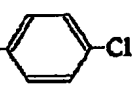
【表1】

第

1



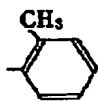
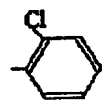
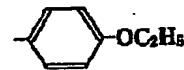
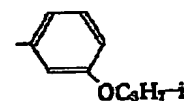
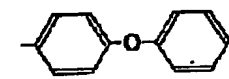

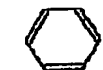
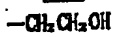

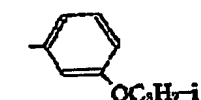




表



化合物 番号	R¹	R²	R³	融点又は屈折 率
1	CH₃	CH₃	CH₃	91~93°C
2	"	"	C₂H₅	76.5~78.5°C
3	C₂H₅	C₂H₅	"	n _D ²⁰ 1.5348
4	"	n-C₃H₇	"	n _D ²⁰ 1.5275
5	CH₃	"	n-C₃H₇	n _D ²⁰ 1.5288
6	"	C₂H₅	"	55~57°C
7	C₂H₅	"	i-C₃H₇	n _D ²⁰ 1.5246
8	i-C₃H₇	"	"	n _D ²⁰ 1.5155
9	C₂H₅	"	sec-C₃H₇	n _D ²⁰ 1.5249
10	"	"	-C₂H₄NHC₂H₅	n _D ²⁰ 1.5289
11	"	"	-C₂H₅NHCH₃	n _D ²⁰ 1.5388
12	"	"	-CH(C₂H₅)N(C₂H₅)₂ CH₃	n _D ²⁰ 1.5169
13	"	"	-C₂H₅N(C₄H₉-n)₂	n _D ²⁰ 1.5133
14	"	"	-C₂H₄OH	n _D ²⁰ 1.5474
15	"	"	-(CH₂)₆OH	n _D ²⁰ 1.5379
16	"	"	-CH₂- 	n _D ²⁰ 1.5730
17	"	"	-CH₂- 	56~58°C
18	"	"	-CH₂- 	n _D ²⁰ 1.5801

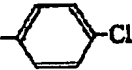
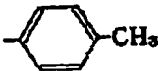
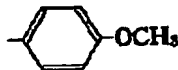
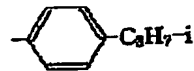

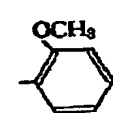
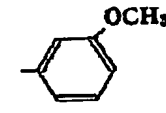
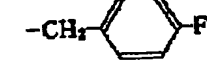
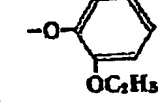
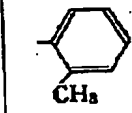
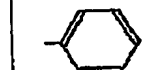
【0058】

【表2】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	融点又は屈折 率
19	//	//		61~62°C
20	//	//		108~110°C
21	CH ₃	//	//	146~147°C
22	//	CH ₃	//	118~119°C
23	C ₆ H ₅	//	//	122~123°C
24	CH ₃	n-C ₈ H ₇	//	83~84°C
25	//	C ₆ H ₅		83~84°C
26	C ₆ H ₅	//	//	n _D ²⁰ 1.5738
27	//	//		n _D ²⁰ 1.5760
28	//	//		79~80°C
29	//	//		91~93°C
30	//	//		92~93°C
31	//	//		90~92°C
32	H	//		205~207°C
33	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂	//		118~119°C
34	C ₂ H ₅	n-C ₈ H ₇		n _D ²⁰ 1.5258
35	//	//		n _D ²⁰ 1.5360
36	//	C ₆ H ₅	CH ₃	n _D ²⁰ 1.5386
37	//	//	n-C ₈ H ₇	n _D ²⁰ 1.5275
38	CH ₃	//		n _D ²⁰ 1.5670
39	C ₆ H ₅	//		n _D ²⁰ 1.5361
40	//	CH ₃		n _D ²⁰ 1.5325
41	//	C ₆ H ₅		n _D ²⁰ 1.5291

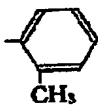
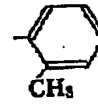
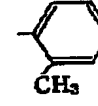







【0059】

【表3】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	融点又は屈折 率
42	"	"		81~82°C
43	"	"		93.5~95.5°C
44	"	"		76~78°C
45	"	"		81~82°C
46	"	"		n _D ²⁰ 1.5385
47	CH ₃	"	i-C ₄ H ₉	n _D ²⁰ 1.5338
48	C ₂ H ₅	"		n _D ²⁰ 1.5790
49	"	"		49~51°C
50	"	"		n _D ²⁰ 1.5648
51	"	"		99~101°C
52	CH ₃	n-C ₆ H ₇	CH ₃	n _D ²⁰ 1.5385
53	"	"	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5278
54	"	"	i-C ₄ H ₉	n _D ²⁰ 1.5225
55	"	"		n _D ²⁰ 1.5592
56	"	C ₂ H ₅	CH ₃	71~72°C
57	"	"	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5457
58	C ₂ H ₅	"	n-C ₆ H ₇	48~49°C
59	"	n-C ₈ H ₇	CH ₃	n _D ²⁰ 1.5373
60	"	"	n-C ₆ H ₇	n _D ²⁰ 1.5273
61	"	"	i-C ₄ H ₉	n _D ²⁰ 1.5261
62	"	"		82~83°C

【0060】

【表4】

化合物番号	R ¹	R ¹	R ¹	融点又は屈折率
63	〃	〃		n _D ²⁰ 1.5092
64	〃	CH ₃	CH ₃	74~75°C
65	〃	〃	C ₂ H ₅	49~50°C
66	〃	〃	n-C ₆ H ₇	53~59°C
67	〃	〃	i-C ₆ H ₇	55~58°C
68	〃	〃		95~98°C
69	CH ₃	〃	n-C ₆ H ₇	56~57.5°C
70	〃	〃	i-C ₆ H ₇	41~42°C
71	〃	〃		138~140°C
72	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	i-C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5252
73	n-C ₆ H ₇ NH ₂	〃	n-C ₆ H ₇	n _D ²⁰ 1.5322
74	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ CH ₃	〃	-CH ₂ CHOH CH ₃	140~143°C
75	C ₆ H ₅	〃	H	69~71°C
76	〃	〃	-C ₆ H ₄ OCH ₃	n _D ²⁰ 1.5332
77	〃	〃	-C ₆ H ₅ OCH ₃	n _D ²⁰ 1.5296
78	〃	〃		n _D ²⁰ 1.5413
79	〃	〃		n _D ²⁰ 1.5440
80	〃	〃	-C ₆ H ₄ - 	n _D ²⁰ 1.5855
81	〃	〃	-N 	67~68°C
82	〃	〃	-NHC(=O) 	103~105°C
83	〃	〃	-NHC(=O) 	97~99°C
84	〃	〃	-NHC(=O) 	154~156°C

【0061】

【表5】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	融点又は屈折 率
85	//	//		117~119°C
86	//	//		165~167°C
87	//	//		n _D ²⁰ 1.5513
88	//	//		n _D ²⁰ 1.5832
89	//	//		n _D ²⁰ 1.5702
90	//	//		n _D ²⁰ 1.5600
91	//	//		n _D ²⁰ 1.5835
92	//	//		n _D ²⁰ 1.5338
93	//	//		n _D ²⁰ 1.5318
94	//	//		n _D ²⁰ 1.5333
95	//	//		182~184°C
96	//	//		n _D ²⁰ 1.5428
97	//	//		88~88°C
98	//	//		75~77°C
99	//	//		n _D ²⁰ 1.5815
100	//	//		n _D ²⁰ 1.5506

【0062】

【表6】

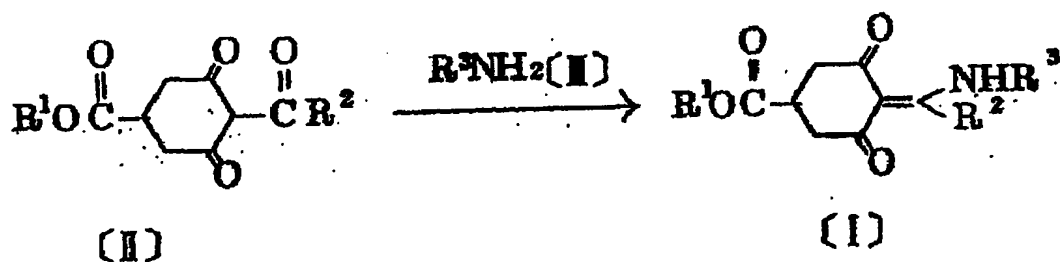
化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	融点又は屈折 率
101		//		128~130°C
102		//		213~215°C
103		//		128~130°C
104	i-C ₃ H ₇ NH ₂	//	-C ₃ H ₇ -i	120~128°C
105	n-C ₄ H ₉ NH ₂	//	-C ₄ H ₉ -n	117~121°C
106	n-C ₄ H ₉ -CH(CH ₃)NH ₂	//	-CH ₂ CH(C ₂ H ₅)-n	53~56°C
107	CH ₃ O(CH ₂) ₃ NH ₂	//	-(CH ₂) ₃ OCH ₃	63~65°C
108	i-C ₃ H ₇ O(CH ₂) ₃ NH ₂	//	-(CH ₂) ₃ OC ₃ H ₇ -i	67.5~70.5°C

【0063】

上記式C Iで示される化合物は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0064】

【化30】

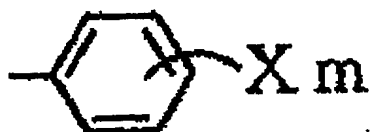


【0065】

〔式中、R¹、R²及びR³は、前記と同じ意味を示す。但し、式〔II〕において、R¹が水素原子のとき、式〔I〕ではR¹がR³NH₂を示す。また、式〔II〕においてR¹が水素原子、式〔I〕及び式〔III〕においてR³が式、

【0066】

【化31】



【0067】

(X及びmは、前記と同じ意味を示す) のとき、式〔I〕では、 R^1 が水素原子を示す。]

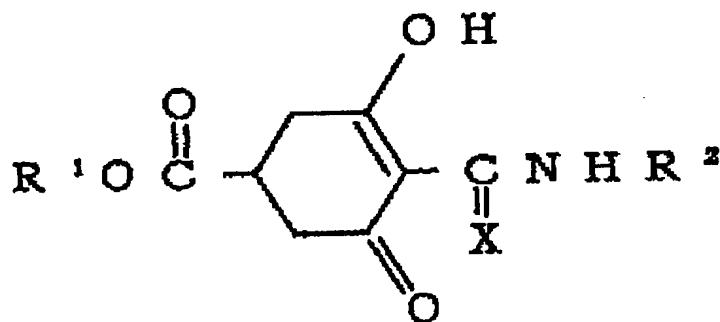
即ち、式〔II〕で示される化合物と、式〔III〕で示されるアミン類とを溶媒の存在、非存在下、室温ないし溶媒の沸点の温度範囲で0.1~10時間反応させることにより製造することができる。溶媒としては、例えば、メタノールや、エタノールなどのアルコール系溶媒、ベンゼンや、トルエン、キシレンなどの非極性溶媒、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステルなどの酢酸エステル系溶媒、ジクロルメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒などが挙げられる。

【0068】

(IV) 次式DI、

【0069】

【化32】



【0070】

〔式中、 R^1 は、水素原子、低級アルキル基又はフェニル基を示し、Xは、酸素原子又は硫黄原子を示し、 R^2 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルチオアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、ハロゲン原子で置換されたベ

ンジル基、式、

【0071】

【化33】



【0072】

(式中、Yは、カルボニル基、スルホニル基又はスルホネート基を示し、Zは、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基又はトリフルオロメチル基を示し、mは、0又は1を示し、nは、1又は2の整数を示す。nが、2を示すとき、Zは、相異なる基又は原子の組み合わせでもよい。)で示される基、フリル基又はチエニル基を示す。)で表わされるシクロヘキサンカルボン酸誘導体又はその塩。

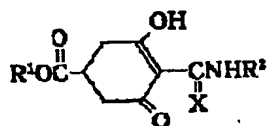
この化合物は、特許2696252号公報に開示されている。しかしながら、この公報は、この化合物を使用する除草剤又は植物生長調節剤について開示しているだけであり、本発明のような、スギの伸長成長を実質的に阻害しない、雄花形成抑制効果に優れたスギ花粉発生防止剤としての用途について全く開示も示唆もしていない。

上記式D Iで示される化合物を第2表に例示する。

【0073】

【表7】

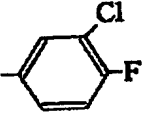
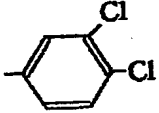
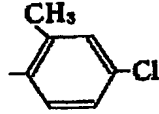
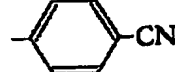

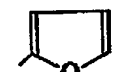


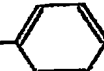



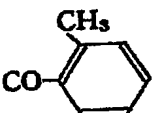
第 2 表



化合物 番号	R¹	X	R²	融点(℃)又は 屈折率(n _D ²⁰)
1	H	O		223-225
2	CH₃	O	H	115-118
3	CH₃	O	CH₃	101-102
4	CH₃	O	C₆H₅	47-49
5	CH₃	O	C₆H₄-n	68-69
6	CH₃	O	C₆H₄-1	43-45
7	CH₃	O	CH₂CH=CH₂	68-69
8	CH₃	O	C₆H₄-n	47-48
9	CH₃	O	CH₂CH₂SOH₂	52-54
10	CH₃	O	CH₂OOC₂H₅	69-71
11	CH₃	O		112-114
12	CH₃	S	CH₃	73-74
13	CH₃	S	C₆H₅	69-60
14	CH₃	S	CH₂CH=CH₂	1,5816
15	CH₃	O		122-123
16	CH₃	O		113-114
17	CH₃	O		155-156
18	CH₃	O		121-122
19	CH₃	O		160-162
20	CH₃	O		154-155
21	CH₃	O		122-123

【0074】

【表 8】

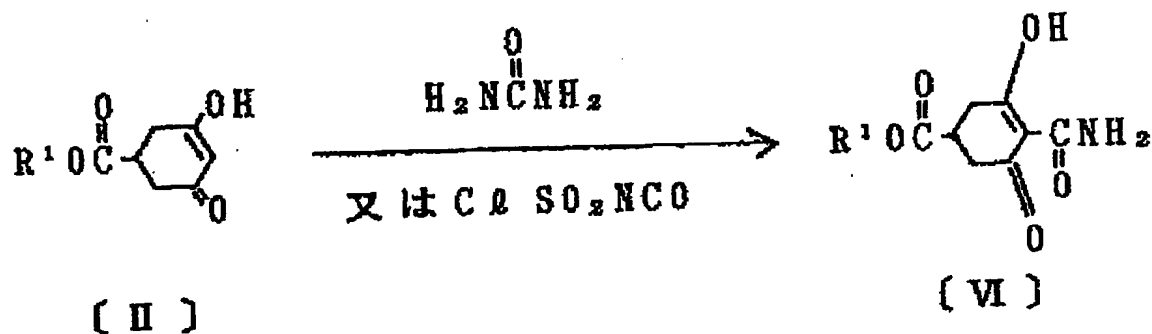
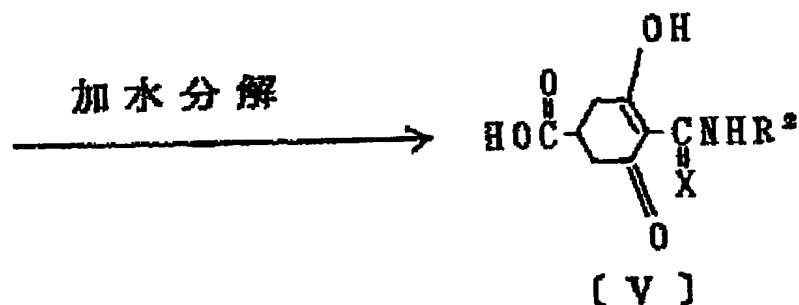
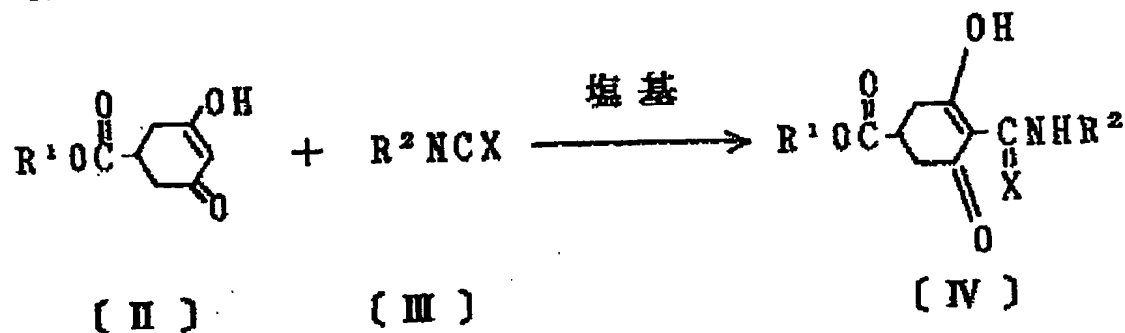
化合物 番号	R ¹	X	R ²	融点(°C)又は 屈折率(n _D ²⁰)
22	CH ₃	O		128-130
23	CH ₃	O		140-141
24	CH ₃	O		140-142
25	CH ₃	O		151-153
26	CH ₃	O		134-136
27	CH ₃	O		90-91
28	CH ₃	S		110-112
29	C ₆ H ₅	O		156-157
30		O		157-158
31	CH ₃	O		149-151
32	CH ₃	O		1.5485
33	CH ₃	O		96-98

【0075】

上記化合物は、例えば、次のように製造することができる。

【0076】

【化34】



【0077】

(式中、 R^1 、 R^2 及びXは、前記と同じ意味を示す。)

即ち、一般式〔IV〕で表わされる化合物は、式〔II〕で表わされる化合物と、式〔III〕で表わされるイソシアネート又はイソチオシアネートとを塩基を使用して溶媒存在下、又は無溶媒で反応させ、酸析した後、得ることができる。式〔V〕で表わされる化合物は、アルカリ水溶液で処理することにより、式〔IV〕で

表わされる化合物から容易に得ることができる。又、式〔VI〕で表わされる化合物は式〔II〕で表わされる化合物と、尿素、又はクロロスルフォニルイソシアネート等との反応によって容易に得ることができる。ここに示した反応は、例えば、0～130℃、好ましくは、20～80℃の温度で行なうのが望ましい。但し、式〔I〕で表わされる化合物と、尿素との反応は、無溶媒、100～130℃で行なうのが望ましい。

【0078】

ここで、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウムや、水酸化カリウム、金属ナトリウム、水素化ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム等の無機塩基類及び、トリメチルアミンや、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、置換ピリジン、ジアザビシクロウンデセン（DBU）等の第3級有機アミン類が好適に挙げることができる。溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミドや、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、ヘキサメチレンフォスホロアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルエーテル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム等反応に関与しない溶媒を適宜選択して使用することができる。式〔II〕で表わされる化合物は、公知であり、例えば、特開昭58-164543号明細書及び特開昭59-231045号明細書にその製造法が記載されている。

【0079】

本発明のプロヘキサジオン系化合物は、そのままの形態で、或いは好ましくは製剤技術で慣用の補助剤と共に組成物として使用され、公知の方法により、例えば、乳剤原液や、被膜用ペースト、直接噴霧可能な又は希釈可能な溶液、希釈乳剤、水和剤、水溶剤、粉剤、粒剤、及び例えばポリマー物質によるカプセル化剤に製剤化される。組成物の性質と同様、噴霧、散布、散水又は注水のような適用法は、スギ及び使用環境に依存して選ばれる。

特に、実用的な方法として、スギ植林地等の数アール程度以上の広大な面積に対して本発明のスギ花粉発生防止剤を適用する場合には、ヘリコプターを使用する、例えば、カーテン散布法等が好適である。

プロヘキサジオン系化合物とともに、必要に応じて、任意の適当な固体又は液

体の補助剤を併用してもよい。このようにして得られた製剤又は組成物は、公知の方法により、例えば、有効成分としてのプロヘキサジオン系化合物を溶媒や、固体担体、及び適当な場合には、表面活性化合物（界面活性剤）のような増量剤と均一に混合及び／又は摩砕することにより、調製される。

【0080】

適当な溶媒としては、次のものが好適に挙げることができる。

芳香族炭化水素、好ましくは、炭素原子数8～12の部分、例えば、キシレン混合物又は置換ナフタレン；ジブチルフタレート又はジオクチルフタレートのようなフタレート；シクロヘキサン又はパラフィンのような脂肪族炭化水素；エタノール、エチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテルのようなアルコール及びグリコール並びにそれらのエーテル及びエステル；シクロヘキサノンのようなケトン；N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド又はジメチルホルムアミドのような強極性溶媒；並びにエポキシ化ココナッツ油又は大豆油のようなエポキシ化植物油；又は水。

【0081】

例えば、粉剤及び分散性粉末に使用できる固体担体は、通常、方解石や、タルク、カオリン、モンモリロナイト、アタパルジャイト等の天然鉱物充填剤を好適に挙げることができる。物性を改良するために、例えば、高分散ケイ酸又は高分散吸収性ポリマーを加えることも可能である。適当な粒状化吸収性担体は多孔性型のもので、例えば、軽石や、破碎レンガ、セピオライト、ペントナイト等を好適に挙げることができ、適当な非吸収性担体としては、方解石や、砂等の物質を好適に挙げることができる。更に非常に多くの予備粒状化した無機質及び有機質の物質、特にドロマイト又は粉状化植物残骸等を好適に挙げることができる。

【0082】

本発明のプロヘキサジオン系化合物の性質によるが、適当な表面活性化合物としては、良好な乳化性や、分散性及び湿潤性を有する非イオン性や、カチオン性、アニオン性界面活性剤等を好適に挙げることができる。

“界面活性剤”の用語は、界面活性剤の混合物をも含むものと理解されたい。

適当なアニオン性界面活性剤としては、例えば、水溶性石ケンや、水溶性合成

表面活性化合物、又はその両者であり得る。

適当な石鹼としては、例えば、高級脂肪酸（C10～C12）のアルカリ金属塩や、アルカリ土類金属塩、非置換又は置換のアモニウム塩、例えば、オレイン酸又はステアリン酸、更には、例えば、ココナッツ油又は獣脂から得られる天然脂肪酸混合物のナトリウム又はカリウム塩等を好適に挙げることができる。脂肪酸メチルタウリン塩もまた用い得る。

【0083】

特に、いわゆる合成界面活性剤、例えば、脂肪族スルホネートや、脂肪族サルフェート、スルホン化ベンズイミダゾール誘導体又はアルキルアリールスルホネート、が更に頻繁に使用される。

脂肪族スルホネート又はサルフェートは、通常アルカリ金属塩や、アルカリ土類金属塩、未置換又は置換アモニウム塩等の形態にあり、そしてアシル基のアルキル部分をも含む炭素原子数8～22のアルキル基を含み、例えば、リグノスルホン酸や、ドデシルサルフェート、天然脂肪酸等から得られる脂肪族アルコールサルフェートの混合物のナトリウム又はカルシウム塩等である。これらの化合物には、硫酸エステル塩及び脂肪族アルコール／エチレンオキシド付加物のスルホン酸の塩も含まれる。スルホン化ベンズイミダゾール誘導体は、好ましくは二つのスルホン酸基と、8～22個の炭素原子を含む一つの脂肪酸基とを含む。アルキルアリールスルホネートの例は、ドデシルベンゼンスルホン酸又はナフタレンスルホン酸／ホルムアルデヒド縮合生成物のナトリウム、カルシウム又はトリエタノールアミン塩である。対応するホスフェート、例えば4～14モルのエチレンオキシドを含むp-ノニルフェノール付加物のリン酸エステルの塩、及び磷脂質もまた適当である。

【0084】

非イオン性界面活性剤は、好ましくは、脂肪族又は脂環式アルコール、又は飽和又は不飽和脂肪酸及びアルキルフェノールのポリグリコールエーテル誘導体であり、該誘導体は3～30個のグリコールエーテル基、（脂肪族）炭化水素部分に8～20個の炭素原子、そしてアルキルフェノールのアルキル部分に6～18個の炭素原子を含む。

他の適当な非イオン性界面活性剤は、例えば、ポリエチレンオキシドとポリプロピレングリコール、エチレンジアミンポリプロピレングリコール及びアルキル鎖中に1～10個の炭素原子を含むアルキルポリプロピレングリコールとの水溶性付加物であり、その付加物は、例えば、20～250個のエチレングリコールエーテル基及び10～100個のプロピレングリコールエーテル基を含む。これらの化合物は、通常プロピレングリコール単位当り、1～5個のエチレングリコール単位を含む。

【0085】

非イオン性界面活性剤の代表的例は、ノニルフェノールーポリエトキシエタノール、ヒマシ油ポリグリコールエーテル、ポリプロピレン／ポリエチレンオキシド付加物、トリブチルフェノキシポリエトキシエタノール、ポリエチレングリコール及びオクチルフェノキシエトキシエタノールである。ポリオキシエチレンソルビタン及びポリオキシエチレンソルビタントリオレートの脂肪酸エステルもまた適当な非イオン性界面活性剤である。

カチオン性界面活性剤は、好ましくは、N-置換基として少なくとも一つの炭素原子数8～22のアルキル基と、他の置換基として低級未置換又はハロゲン化アルキル基、ベンジル基又は低級ヒドロキシアルキル基とを含む第四アンモニウム塩である。該塩は、好ましくはハロゲン化物、メチル硫酸塩又はエチル硫酸塩の形態にあり、例えばステアリルトリメチルアンモニウムクロリド又はベンジルジ(2-クロロエチル)エチルアンモニウムプロミドである。

【0086】

製剤業界で慣用の界面活性剤は例えば下記の刊行物に記載されている：“マクカッチャンズ デタージェンツ アンド エマルジファイアーズ アニュアル (Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual)”、マック出版社、リングウッド、ニュージャージー州、1981年；ハー、シュタツヒエ (H. Stache)、 “テンジッドータッシュエンブーフ (Tensid - Tashen - buch)”、第2版、シーハンサー フェアーラーグ (C. Hanser Verlag)、ミュンヘン及びウィーン、1981年；エム、及びジェー、アッシュ (M. and J. Ash), “エンサイクロペディア オブ サーファクタンツ (Encyclopedia of Surfactants)”、第I

—II巻、ケミカル出版社、ニューヨーク、1980～1981年。

【0087】

本発明のスギ花粉発生防止剤は、通常、プロヘキサジオン系化合物、0.1～95%、好ましくは、0.1～80%、固体又は液体補助剤1～99.9%、及び界面活性剤0～25%、好ましくは、0.1～25%を含む。

好ましい製剤としては、特に下記の成分よりなるものが挙げられる（%は、質量百分率。）

【0088】

乳剤原液

有効成分 : 10～20%、好ましくは5～10%
 界面活性剤 : 5～30%、好ましくは10～20%
 液体担体 : 50～94%、好ましくは70～85%

粉剤

有効成分 : 0.1～10%、好ましくは0.1～1%
 固体担体 : 99.9～90%、好ましくは99.9～99%

懸濁原液

有効成分 : 5～75%、好ましくは10～60%
 水 : 94～25%、好ましくは90～30%
 界面活性剤 : 1～40%、好ましくは2～30%

水和剤

有効成分 : 0.5～90%、好ましくは1～60%
 界面活性剤 : 0.5～20%、好ましくは1～15%
 固体担体 : 5～90%、好ましくは15～90%

粒剤

有効成分 : 0.5～30%、好ましくは3～15%
 固体担体 : 99.5～70%、好ましくは97～85%

【0089】

プロヘキサジオン系化合物は、濃厚物として製剤化してもよく、使用者は、通常、希釈して、使用する。

製剤は、0.001%のような低濃度に希釈することができる。施用比率は、通常、0.01～10kg有効成分(a.i.)/ba、好ましくは、0.025～5kg a.i./baである。

更に、必要に応じて、製剤又はその組成物には、他の成分、例えば、安定剤や、消泡剤、粘度調節剤、結合剤、粘着付与剤、肥料、特別な効果のための他の有効成分等を任意に配合することができる。

以下、本発明について、実施例及び比較例によって、更に、詳述する。

【0090】

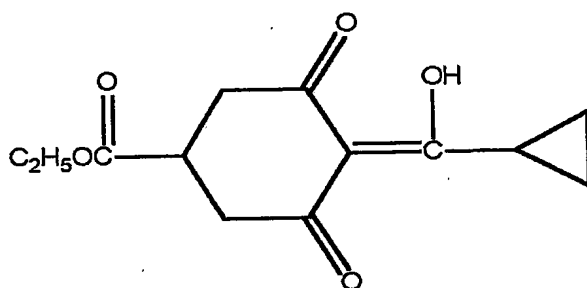
【実施例】

実施例1

以下の化学構造を有するプロヘキサジオン系化合物による、スギ8年生若齢木への効果

【0091】.

【化35】



【0092】

(材料と方法)

鳥取大学農学部附属演習林苗畑に植栽されている毎年雄花を形成させるスギ8年生(樹高:8 m、胸高直径:6 cm)の若齢木を2本用いた。それぞれのスギから、雄花が形成される位置にある枝を3本選抜した。これらの雄花の形成されるところと考えられる枝に、一般的にスギの花芽分化・形成期にあたる7月上旬の約1カ月前の2001年6月5日に、上記プロヘキサジオン系化合物による処理(原末処理)を行った。この際、以下の表3に示す濃度のプロヘキサジオン系化合物の原体を用いた。この際、以下の表3に示す濃度のプロヘキサジオン系化合物の原体を用いて希釈した。

処理方法は、手押し噴霧器を用いて、枝の先端から50cmまでの部分に100mlづ

つ葉面散布を行った。また、対照区として、60%アセトン水溶液 (v/v) のみの処理を行う区を設けた。

【0093】

表 3

面散布処理に用いたプロヘキサジオン系化合物の濃度は、以下の通りであった。

濃 度 (ppm)
0.5
5
50
500

【0094】

結果

(1) スギ雄花の分化・形成に対する効果

以下の表4は、上記プロヘキサジオン系化合物による処理（原体使用）がスギ8年生若齢木の雄花形成に与える効果を示す。表4から分かるように、対照区では、雄花の分化・花芽形成が顕著に認められた。これに対して、本発明のスギ花粉発生防止剤を使用すると、スギ雄花の分化・形成が抑制された。特に、プロヘキサジオン系化合物の処理濃度が、50ppm及び500ppmになると、顕著にスギ雄花の分化・形成の抑制効果が認められた。

【0095】

(2) スギ枝の伸長成長に対する効果

以下の表5は、上記プロヘキサジオン系化合物による処理がスギ8年生若齢木の枝の伸長成長に与える効果を示す。表5から分かるように、本発明のスギ花粉発生防止剤を使用しても、対照区とほぼ同様に、スギの枝の伸長成長は実質的に影響されなかった。

以上のことから、本発明のスギ花粉発生防止剤は、スギ雄花の花芽分化・形成を特異的及び顕著に抑制するが、伸長成長に対して実質的に影響しないことが分かる。

【0096】

表 4

本発明のスギ花粉発生防止剤による、スギ8年生若齢木の雄花分化・形成に対する効果

<u>原体の濃度 (ppm)</u>	<u>雄花分化・形成数 (房)</u>
対照区	136.9 ± 21.6
0.5	111.6 ± 25.2
5	70.4 ± 12.4
50	21.2 ± 6.5
500	10.8 ± 6.1

【0097】

表 5

本発明のスギ花粉発生防止剤による、スギ8年生若齢木の枝の伸長成長に対する効果

<u>原体の濃度 (ppm)</u>	<u>伸長量 (cm)</u>
対照区	24.6 ± 6.4
0.5	25.5 ± 7.2
5	26.2 ± 6.5
50	24.3 ± 6.3
500	25.2 ± 5.5

【0098】

実施例 2

本発明のスギ花粉発生防止剤の空中散布による、スギ43年生壮齢木に対する効果

【0099】

本発明のスギ花粉発生防止剤を使用して、実用化目的で、ヘリコプターを用いた本発明のスギ花粉発生防止剤の効果調べた。

材料と方法

2001年6月25日に鳥取大学農学部附属演習林蒜山演習林内の43年生（樹高：16

m、胸高直径：35 cm) スギ林に処理を行った。

使用したスギ花粉発生防止剤は、以下の表6に示す組成を有するものであった。
スギ花粉発生防止剤の散布濃度は、50及び500ppmであった。

【0100】

表6

スギ花粉発生防止剤の組成及び濃度

スギ花粉発生防止剤	散布濃度 (ppm)	
	50	500
組成	配合量 (質量%)	
実施例1で使用了 (原体)	0.005	0.05
ポリオキシエチレンひまし油	0.0175	0.175
トラヒドロフルフリルアルコール	0.0272	0.275
水	99.95	99.5

【0101】

上記2種類の配合について、ヘリコプターによるカーテン散布法を用いて、10aの面積の森林に、1.8Lづつ空中散布処理を行った。空中散布処理は、0.9Lづつ2回の処理を行った。また、対照区として、有効成分を含まない水のみ空中散布を行う区を設けた。

【0102】

結果

(1) スギ雄花の分化・形成に対する効果

以下の表7は、スギ花粉発生防止剤による、43年生林分のスギ雄花分化・形成に与える効果を示す。

表7から分かるように、対照区では、スギ雄花の分化花・形成が顕著に認められたのに対して、本発明のスギ花粉発生防止剤による処理で、優れた雄花の分化・形成の抑制効果が確認された。特に、処理濃度が、50ppm及び500ppmでは、顕著な雄花の分化・形成の抑制効果が認められた。上記結果より、本発明のスギ花粉発生防止剤をヘリコプターによる空中散布処理を行うことにより、スギ雄花の

分化・形成が顕著に抑制することが分かる。

(2) スギ頂芽の伸長成長に与える効果

以下の表 8 は、スギ花粉発生防止剤による、43 年生林分のスギの伸長成長成長に及ぼす効果を示す。

本発明のスギ花粉発生防止剤を散布しても、スギ壮齢木の伸長成長成長は、対照区とほぼ同様であり、実質的に影響を与えないことが分かる。

従って、ヘリコプターによる本発明のスギ花粉発生防止剤の空中散布により、スギの伸長成長に実質的に影響を与えることなく、スギ雄花の花芽分化・形成を特異的に顕著に抑制できることが分かる。

【0103】

表 7

本発明のスギ花粉発生防止剤の処理による、43 年生林分のスギ雄花分化・形成に与える効果

<u>原体の濃度 (ppm)</u>	<u>雄花分化・形成数 (房)</u>
対照区	2985.8 ± 789.1
50	751.3 ± 121.5
500	124.2 ± 55.2

【0104】

表 8

本発明のスギ花粉発生防止剤の処理による、43 年生林分のスギの伸長成長成長に与える効果

<u>原体の濃度 (ppm)</u>	<u>伸長量 (cm)</u>
対照区	80.8 ± 9.4
50	83.3 ± 10.7
500	82.8 ± 11.2

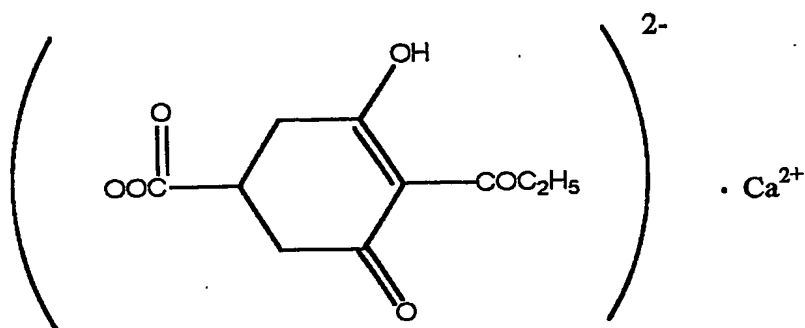
【0105】

実施例 3

以下の化学構造を有するプロヘキサジオン系化合物による、スギ 7 年生若齢木への効果

【0106】

【化36】



【0107】

材料と方法

鳥取大学農学部附属演習林苗畑に植栽されている、毎年雄花を分化・形成させるスギ7年生（樹高：7.5 m、胸高直径：5.4 cm）若齢木2本を用いた。それぞれのスギから3本の雄花が形成される位置にある枝を選抜し、雄花の形成されると考えられる2000年7月上旬の約1ヵ月前にあたる6月3日に、枝の先端から50cmまでの部分に、上記プロヘキサジオン系化合物による処理を行った。この際、表9に示す本発明のプロヘキサジオン系化合物（原体使用）を60%アセトン水溶液（v/v）を用いて希釈し、それぞれの処理濃度に調整した。上記プロヘキサジオン系化合物を、手押し噴霧器を用いて100mlづつ葉面散布を行った。また、対照区として60%アセトン水溶液（v/v）のみを同様に処理した。

【0108】

表9

葉面散布処理に用いた原体の濃度

濃度 (ppm)

5

50

500

【0109】

結果

表10は、本発明のスギ花粉発生防止剤による処理が、スギ7年生若齢木の雄

花分化・形成に与える効果を示す。表10から分かるように、対照区では顕著にスギ雄花の分化・形成が認められたのに対して、本発明のスギ花粉発生防止剤により処理した場合には、優れたスギ雄花の分化・形成の抑制効果が認められた。特に、処理濃度が50ppm及び500ppmで、顕著なスギ雄花の分化・形成の抑制効果が認められた。

表11は、本発明のスギ花粉発生防止剤による処理が、スギ7年生若齢木の枝の伸長成長に与える効果を示す。表11から分かるように、本発明のスギ花粉発生防止剤で処理した場合には、対照区とほぼ同様に、スギの枝の伸長成長には何ら影響はなかった。

以上のことから、本発明のスギ花粉発生防止剤は、スギの伸長成長を実質的に阻害せず、かつ雄花形成抑制効果に優れたものであることが分かる。

【0110】

表10

本発明のスギ花粉発生防止剤の処理による、スギ7年生若齢木の雄花分化・形成に与える効果

<u>原体の濃度 (ppm)</u>	<u>雄花の形成数 (房)</u>
対照区	107.6 ± 18.9
5	75.1 ± 15.2
50	29.3 ± 8.2
500	7.8 ± 3.5

【0111】

表11

本発明のスギ花粉発生防止剤の処理による、スギ7年生若齢木の枝の伸長成長に与える効果

<u>原体の濃度 (ppm)</u>	<u>伸長量 (cm)</u>
対照区	23.5 ± 3.4
5	21.5 ± 4.9
50	22.2 ± 7.7
500	23.2 ± 5.1

【 0 1 1 2 】

本発明によれば、スギの伸長成長を実質的に阻害せず、かつ雄花形成抑制効果に優れたスギ花粉発生防止剤が得られる。

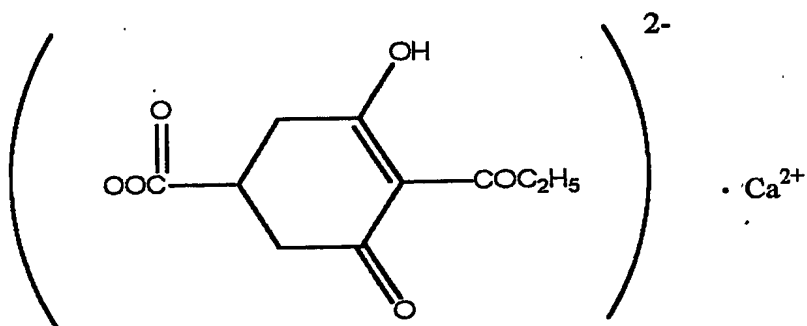
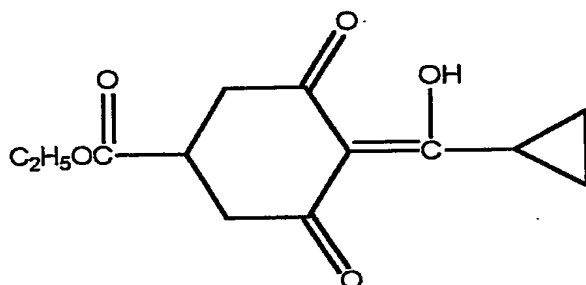
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スギの伸長成長を実質的に阻害せず、かつ雄花形成抑制効果に優れたスギ花粉発生防止剤を提供する。

【解決手段】 成分として、プロヘキサジオン系化合物を使用する。プロヘキサジオン系化合物としては、例えば、以下の化合物が例示される。

【化1】



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-096768
受付番号	50200460263
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成14年 4月 3日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	502112924
【住所又は居所】	鳥取県鳥取市湖山町南5丁目279番地
【氏名又は名称】	本間 環

【特許出願人】

【識別番号】	502113448
【住所又は居所】	スイス国 ツェーハー4058 バーゼル市 シュバルツバルトアレー 215
【氏名又は名称】	シンジェンタ クロップ プロテクション アクチェンゲゼルシャフト

【代理人】

【識別番号】	100059959
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所
【氏名又は名称】	中村 稔

【選任した代理人】

【識別番号】	100067013
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所
【氏名又は名称】	大塚 文昭

【選任した代理人】

【識別番号】	100082005
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所
【氏名又は名称】	熊倉 禎男

【選任した代理人】

【識別番号】	100065189
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビル

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】	ル 中村合同特許法律事務所
【選任した代理人】	矢戸 嘉一
【識別番号】	100096194
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビ ル 中村合同特許法律事務所
【氏名又は名称】	竹内 英人
【選任した代理人】	
【識別番号】	100074228
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビ ル 中村合同特許法律事務所
【氏名又は名称】	今城 俊夫
【選任した代理人】	
【識別番号】	100084009
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビ ル 中村合同特許法律事務所
【氏名又は名称】	小川 信夫
【選任した代理人】	
【識別番号】	100082821
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビ ル 中村合同特許法律事務所
【氏名又は名称】	村社 厚夫
【選任した代理人】	
【識別番号】	100086771
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビ ル 中村合同特許法律事務所
【氏名又は名称】	西島 孝喜
【選任した代理人】	
【識別番号】	100084663
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビ ル 中村合同特許法律事務所
【氏名又は名称】	箱田 篤
【選任した代理人】	
【識別番号】	100093300
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビ

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】	ル 中村合同特許法律事務所 浅井 賢治
----------	------------------------

次頁無

出願人履歴情報

識別番号

[502112924]

1. 変更年月日

2002年 3月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

鳥取県鳥取市湖山町南5丁目279番地

氏 名

本間 環

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [502113448]

1. 変更年月日	2002年 3月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	スイス国 ツェーハー4058 バーゼル市 シュバルツバル トアレー 215
氏 名	シンジェンタ クロップ プロテクション アクチェンゲゼル シャフト